

0.8 μ m 領域における ICI および IBr 分子のレーザ分光

行 谷 時 男*, 西 宮 信 夫†, 鈴 木 正 夫‡

High-Resolution Laser Spectroscopy of the $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ System of IBr and ICI in the 0.8 μ m region.

Tokio YUKIYA, Nobuo XISHIMIYA, and Masao SUZUKI

The Doppler-limited absorption spectrum of the vib-rotational lines in the $A^3\Pi_1 \leftarrow X^1\Sigma^+$ system of ICI and IBr were measured in the region from 11200 to 13300 cm^{-1} using a Ti:sapphire ring laser. The P , Q and R -branch lines of $J=10$ to 100 belonging to the $v' \leftarrow v'' = (0 \sim 7) \leftarrow (2 \sim 7)$ of ICI and $(3 \sim 20) \leftarrow (1 \sim 6)$ of IBr progressions were assigned. The hyperfine splittings caused by the nuclear spin coupling effects of I atom were observed. A formula to describe the nuclear hyperfine splittings for the high J rotational transitions in the $A-X$ system was derived using the first order perturbation theory. The quadrupole coupling constants eQq'_1 and eQq'_2 in the A state of ICI and IBr were estimated from the observed line splittings of the P - and R -branches. The spectroscopic constants T'_v , $B'_{ve/f}$, D'_v and H'_v of the vibrational levels in the A state were calculated from the observed transition wavenumbers by a least squares fitting procedure. The Dunham coefficients for the X states of ICI and IBr were also determined. The calculated line positions of the P , Q and R -branches agreed with those observed within the accuracies of the wave-number measurements of 0.005 cm^{-1} .

1 はじめに

可変波長レーザ光源を用いた光計測や分光分析において、周波数標準スペクトルは欠かせないものである。可視-紫外線領域では原子の発光スペクトル¹⁾に対応して観測されるガルバノ信号が用いられてきたが、スペクトルの間隔が広く、この間を補う密集したスペクトル系列を求め、最近ではウラニウム²⁾やトリウム³⁾等の重原子のガルバノスペクトルが研究されている。一方赤外線領域では、CO, HX(X=F, Cl, Br, I)等の二原子分子やCO₂, N₂O, H₂O等の三原子分子の振動回転スペクトルが用いられている⁴⁾。また可視領域のI₂分子の $B-X$ 遷移の振動回転スペクトルは、レーザ光の高い分解能と周波数精度にふさわしいスペクトル系列を与える代表的なものと言える⁵⁾。

この10数年、0.7 ~ 1.6 μ m 領域にかけて GaAs 半導体

レーザやチタンサファイアレーザなど優れた可変波長レーザが開発され、一般に市販されるようになった。近赤外線領域は、不安定分子やラジカルの電子スペクトルが観測されたり、高いエネルギー準位間の電子遷移や分子振動の高次の結合音や倍音の振動回転スペクトルなどが現れ新しい分光研究の対象となる領域である。また GaAs 半導体レーザの小型、高効率、高分解能、周波数掃引特性を生かした新しい光計測や光情報処理、光通信システムに関わるシステム技術の開発研究が推進されている領域でもある。さらにこの光源を利用することは近赤外線領域に留まらず、非線形光学結晶を用いて高調波を発振させ可視光を発生させたり、パラメトリック発振により赤外光を発生させるといったように基本波以外の領域にも拡張されるに至っている^{6, 7)}。このような重要な領域にあるにもかかわらずレーザを制御するのに必要な周波数標準スペクトルは、原子スペクトルを用いたものと⁸⁾、I₂分子の $B-X$ 遷移⁹⁾を用いたものが良く使用されてきたが近年 $A-X$ 遷移について

* 情報処理教育研究センター助手

† 電子工学科助手

‡ 電子工学科教授

1997年9月17日 受理

も $0.89 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 領域の電子スペクトルが帰属された¹⁰⁾. しかし $0.82 \mu\text{m}$ より長波長側で原子スペクトルを標準スペクトルとして用いた場合, スペクトルの密度が低いため FT-IR 分光器のような広帯域掃引できるものには都合が良いが, レーザのように高分解能ではあるものの広帯域掃引できない場合には利用する上で難点がある. また, この領域で I_2 分子の $B-X$ 遷移⁹⁾の吸収スペクトルを検出するにはセル温度を 800°C 近辺の高い温度に保ち測定しなければならない. 近赤外線領域にある豊富なレーザー光源を用いる上で, 特殊な方法を用いず検出できレーザーの特性に適合した標準スペクトルを確定することが必要不可欠である.

ICl , IBr 分子は $0.8 \mu\text{m}$ 領域に $A-X$ 遷移の吸収スペクトルが存在することが古くから知られている. この吸収スペクトルは室温で観測することができ, スペクトルも 1 cm^{-1} 当り 数本以上の割合で現れ, 数 cm^{-1} と比較的狭い高分解能レーザーの連続同調範囲でも十分な吸収スペクトル密度が得られる. 本研究は, ICl 及び IBr 分子の $A-X$ 遷移の吸収スペクトルを $0.75 \sim 0.89 \mu\text{m}$ 領域において観測し, スペクトルを帰属するとともにこれらの分子の分光定数を決定し, この領域の周波数標準スペクトルアトラスを確立することを目的とした.

2 ICl および IBr 分子のエネルギー準位と吸収スペクトルの構造

周波数標準スペクトルアトラスを構築するには, $A-X$ 遷移にともなう分光学的現象を解明しなければならない. そこで 2 原子分子の基底状態と電子励起状態の振動回転エネルギー準位を記述する分光定数と理論式, および I 原子の核スピンによる超微細構造を解析する 1 次の摂動論に基づく理論式を導出した.

A 状態と X 状態の振動回転のエネルギー準位を図 1 に示す. ICl 及び IBr 分子ともども振動により $X^1\Sigma^+$ 状態では, $200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ 程度の間隔の振動準位が生じ, A 状態では $100 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 程度の振動エネルギー準位となる. さらに回転による微細構造がこれに加わる.

X 状態の振動回転エネルギーを表す式は,

$$E^X(v'', J'') = \sum_{l,m} Y''_{X,l,m}(v'' + \frac{1}{2})^l \{J''(J''+1)\}^m \quad (1)$$

で示される. ここで, $Y''_{X,l,m}$ は X 状態の Dunham の展開係数を示す.

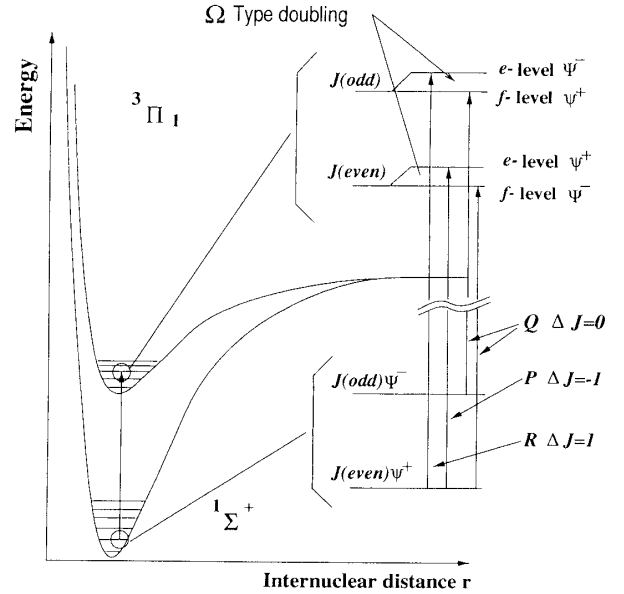


図 1: ICl , IBr 分子の A 状態および X 状態のエネルギー準位の構造図

$A^3\Pi_1$ 状態では電子の回転にともなう角運動量の分子軸成分 Ω と分子の回転による角運動量 $\mathbf{N} = \mathbf{J} - \Omega$ が相互作用し, 振動回転のエネルギーは $\{J(J+1) - \Omega^2\}$ の冪級数で展開される. A 状態のように $\Omega = 1$ であると回転準位はこの相互作用により 2 つの準位 e -level と f -level に分裂するが, 実効的回転定数の差 $q_v = B'_{ve} - B'_{vf}$ として扱われ, Ω 型二重項と呼ばれる.

A 状態の近傍には $A'^3\Pi_2$ 状態が存在しこの間に働く摂動として S-Uncoupling がある. この行列要素は

$$\begin{aligned} & \left\langle \Lambda, S, \Sigma, \Omega, v, \left| -\frac{1}{2\mu R^2} J^\pm S^\mp \right| \Lambda, S, \Sigma \pm 1, \Omega \pm 1, v' \right\rangle \\ &= \left\langle v \left| -\frac{\hbar}{2\mu R^2} \right| v' \right\rangle [S(S+1) - \Sigma(\Sigma \pm 1)]^{1/2} \\ &\times [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \end{aligned} \quad (2)$$

と与えられている. この摂動は, 全角運動量子数 J を持つ A 状態と A' 状態との間で生じるため, A 状態の回転準位 J と A' 状態とのそれが接近した時現れる. この摂動によりエネルギー準位の間隔に不規則性が生じるために, A 状態の振動回転エネルギーを Dunham の展開式を用いて表現することが難しい. 本研究では A 状態の振動準位毎に分光定数が決定できるよう T'_v , B'_{ve} , B'_{vf} , D'_v , H'_v を用いた展開式によりエネルギー準位を表した.

$$\begin{aligned} E^A(v', J') &= T'_v + B'_{ve/f} \{J'(J'+1) - 1\} \\ &- D'_v \{J'(J'+1) - 1\}^2 \\ &+ H'_v \{J'(J'+1) - 1\}^3 \end{aligned} \quad (3)$$

ここで, e, f はそれぞれ Ω 型二重項によって分裂した単位 e -level と f -level の定数であることを示す. D_v' と H_v' は Ω 型二重項による差が小さいため, 近似的に等しいとした.

$A(v', J') \leftarrow X(v'', J'')$ の遷移波数は,

$$\nu(v', J'; v'', J'') = E^A(v', J') - E^X(v'', J'') \quad (4)$$

である. 許容される遷移はそれぞれのエネルギー単位の波動関数の偶奇性から決定され, $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ である. すなわち, 図 1 に示すように e -level に遷移する $J - 1 \leftarrow J$ である P 枝, $J + 1 \leftarrow J$ である R 枝を生じ, f -level に遷移する $J \leftarrow J$ である Q 枝が観測される.

ICl, IBr 分子のエネルギー単位は I 原子による核四極子相互作用により超微細構造をとる. ICl 及び IBr 分子の超微細構造を与える高い回転状態での理論式は, 1 次摂動論によると A 状態および X 状態について

$$E_{HF}^{A\ e/f}(J, F, I) = Y(J, F, I) \left[-eQq_1' \pm \left(\frac{1}{2} \right) eQq_2' \right] \quad (5)$$

$$E_{HF}^X(J, F, I) = Y(J, F, I)(-eQq_1'') \quad (6)$$

と表される. ここで,

$$q_1 = 2 \langle \Lambda = 1 | T_0^2(\nabla E) | \Lambda = 1 \rangle \quad (7)$$

$$q_2 = -2\sqrt{6} \langle \Lambda = 1 | T_2^2(\nabla E) | \Lambda = -1 \rangle \quad (8)$$

である. q_1, q_2 は電子が核に及ぼすポテンシャルの電場勾配を示す. 式 (5) において正符号が e -level を表し, 負符号が f -level を表す. また $Y(J, F, I)$ は Casimir の関数とよばれ以下のように与えられる.

$$Y(J, F, I) = \frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)J(J+1)}{2I(2I-1)(2J-1)(2J+3)} \quad (9)$$

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1) \quad (10)$$

遷移周波数は, 式 (4), (5), (6) から

$$\begin{aligned} \nu(v, J', F'; v'', J'', F'') &= \nu(v', J'; v'', J'') \\ &+ \{ E_{HF}^{A\ e/f}(J', F', I) - E_{HF}^X(J'', F'', I) \} \end{aligned} \quad (11)$$

と与えることができる.

高い回転単位の Casimir の関数の J 依存性は無視でき, 核スピン $I = 5/2$ の場合, $F = J \pm 1/2$ は 0.100 , $F = J \pm 3/2$ は 0.025 , $F = J \pm 5/2$ では -0.125 となる. したがってスペクトルの分裂は A 状態と X 状態の核四極子相互作用

用定数の差のみに依存し一定値となる. 超微細構造の単位間の選択律は, $\Delta F = F' - F'' = 0, \pm 1$ である. 高い回転単位の P 枝では $\Delta F = -1$, R 枝では $\Delta F = +1$, Q 枝では $\Delta F = 0$ の強度が強く, ICl, IBr 分子では 6 つの微細構造に分裂する. ドップラー幅の分解能ではこれら多数の成分は完全に分解されず重なりあって, ICl や IBr では 2 ないし 3 本に分裂する.

3 結果と考察

ICl 分子では $11300 \text{ cm}^{-1} \sim 13200 \text{ cm}^{-1}$ と IBr 分子では $11200 \sim 13200 \text{ cm}^{-1}$ 領域をそれぞれ観測した. 吸収スペクトルの観測はチタンサファイアリングレーザ (Coherent 899-21) を光源とする高分解能分光装置¹¹⁾を用いて行なった. また吸収強度の弱いスペクトルも検出できるようレーザの背景ノイズを観測できるように改良した. ICl 分子を充填したセルは直径 4 cm , 長さ 1.8 m のもので 1 mW 程度のレーザ光を 4 往復させ実効的光路長を 14.4 m とした. セル温度は室温とした. IBr 分子についてはセル長 1.5 m のものを用い光路長 12 m とし ICl 分子と同様室温で測定した. 吸収スペクトルは波源変調法を用い二次微分信号として観測した. 分解能の指標となる FM 変調幅は 400 MHz とした.

ICl 分子の $12599.7 \sim 12603.8 \text{ cm}^{-1}$ の観測結果を図 2 に示す. ICl 分子の Q 枝は P, R 枝より強く, また核

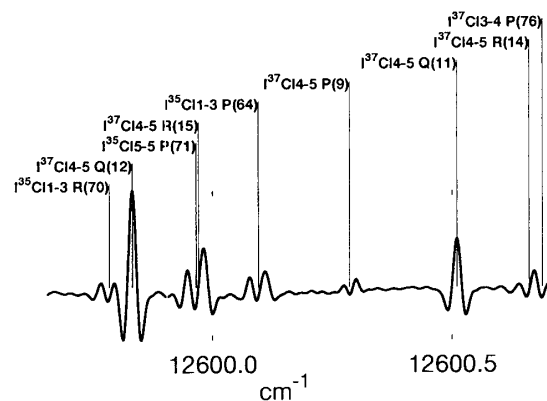


図 2: ICl 分子の $12599.7 \sim 12603.8 \text{ cm}^{-1}$ 領域における吸収スペクトル

スピンの相互作用による分裂も小さいので複雑なスペクトル構造の中から Q 枝は判別し易い. P, R 枝は核四極子相互作用によりドップラー幅の分解能においてもスペクトルは二本に分裂する. その分裂幅は $J \geq 10$ において $0.032(3) \text{ cm}^{-1}$ であった. Q 枝の吸収スペクトルのライ

ン幅は 0.008 cm^{-1} 以下である。 P, R 枝の分裂幅と Q 枝の吸収線幅 0.008 cm^{-1} の関係から

$$0.008 > \Delta Y \left\{ -eQq'_1 - \frac{1}{2}eQq'_2 + eQq''_1 \right\} \quad (12)$$

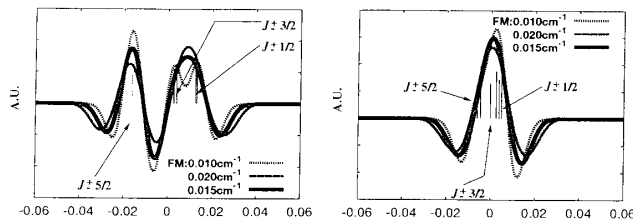
$$-0.032 = \Delta Y \left\{ -eQq'_1 + \frac{1}{2}eQq'_2 + eQq''_1 \right\} \quad (13)$$

を用いて eQq'_1 および eQq'_2 を算出した。 ΔY は、 $F = J \pm 1/2$ と、 $J \pm 3/2$ の Casimir の関数の値の平均値と $J \pm 5/2$ の差であり 0.1875 と見積もった。 式 (12), (13) の関係式に Herbst と Steinmetz が報告した X 状態の $eQq''_1 = -0.097663 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁾ を用いて eQq'_1 と $\frac{1}{2}eQq'_2$ について解くとそれぞれ

$$eQq'_1 = -0.012 \pm 0.030 \text{ cm}^{-1} \quad (14)$$

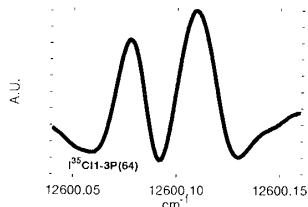
$$\frac{1}{2}eQq'_2 = -0.085 \pm 0.025 \text{ cm}^{-1} \quad (15)$$

であった。 この定数を用いて計算した吸収スペクトルのラインプロファイルと観測スペクトルとの比較を行なった。 その結果を図 3 に示す。 波源変調においては変調幅の違い

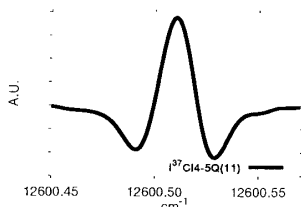


(A) P 枝 $P(64)$ のシミュレーション結果

(B) Q 枝 $Q(11)$ のシミュレーション結果



(C) I^{35}Cl 1-3 $P(64)$ の観測結果



(D) I^{37}Cl 4-5 $Q(11)$ の観測結果

図 3: ICl 分子における $A-X$ 遷移の Q 枝と P, R 枝

核四極子結合定数を $eQq'_1 = -0.012 \text{ cm}^{-1}$, $eQq'_2 = -0.085 \text{ cm}^{-1}$, $eQq''_1 = -0.097663 \text{ cm}^{-1}$ ¹²⁾ とし, $I=5/2$, $\text{I}^{35}\text{Cl} \leftarrow 3 \text{ } Q(11)$, $\text{I}^{37}\text{Cl} 4 \leftarrow 5 \text{ } P(64)$ の吸収スペクトルのラインプロファイルを FM 変調幅を $0.01, 0.015, 0.02$ とし て計算を行なった。

によって吸収スペクトルのラインプロファイルが変化するが、 0.015 cm^{-1} の FM 変調幅で計算した結果は実測のスペクトルと良く一致する。 求めた核四極子結合定数の精度は高いとは言えないが、ドップラー幅の分解能であれば吸

収スペクトルのラインプロファイルを得ることのできる値である。 また、核四極子相互作用の摂動を除いた P, R 枝の位置はその分裂幅を $2:1$ に内分した所にあることが分かった。

表 1 に帰属したバンドの状況を示す。 帰属した I^{35}Cl 分

表 1: バンドシステム

I^{35}Cl 分子のバンドシステム

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
1			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
2			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
3			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
4				PQR	PQR	PQR	PQR	
5				PQR	PQR	PQR		
6					PQR	PQR		
7					Q	Q		

I^{37}Cl 分子のバンドシステム

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0				Q	Q			
1			Q	Q	Q	Q		
2			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
3				PQR	PQR	PQR	PQR	
4				PQR	PQR	PQR	PQR	
5				PQR	PQR	PQR		
6					Q	Q		
7								

“PQR” は P, Q, R 枝を帰属したバンドを示し “Q” は Q 枝のみを帰属したバンドを示す。

子の $A-X$ 遷移の振動準位は $v' \leftarrow v'' = (0 \sim 7) \leftarrow (2 \sim 6)$ であり, I^{37}Cl 分子では $v' \leftarrow v'' = (0 \sim 6) \leftarrow (2 \sim 6)$ であった。 また、回転準位については $J=10 \sim 100$ の範囲で帰属した。 J が 10 以下では分裂幅の J 依存性を無視できず無摂動の位置を正確に決定できないので除いた。 100 以上の吸収スペクトルを除いた理由は強度が弱くなり測定精度が悪化したためである。 I^{35}Cl と I^{37}Cl について帰属したバンドの総数は 57 であり、吸収スペクトルの総数は 4880 本であった。

この帰属に基づき最小二乗法で分光定数を求めた。 A 状態と A' 状態との間にある S-uncoupling による摂動の影響を判別できるように、 A 状態の振動準位に関しては式 (3) を用い、 X 状態に関しては Dunham の展開式 (1) を採用した。 X 状態の振動準位は I^{35}Cl 分子で $v'' = 2 \sim 7$, I^{37}Cl 分子で $v'' = 2 \sim 7$ が帰属できたので、 X 状態の分光定数も最小二乗法のフィッティングパラメータに含めた。

表 2: $\text{I}^{35/37}\text{Cl}$ 分子の X 状態の Dunham 展開係数

$Y''_{l,m}$	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$
$m=0$		384.29416^a	$-1.501373(43)$	$-2.6205(55)\times 10^{-3}$
		376.06683^a	$-1.437622(73)$	$-2.4623(94)\times 10^{-3}$
$m=1$	0.114157656^a	$-5.3148(10)\times 10^{-4}$	$-1.4683(99)\times 10^{-6}$	
	0.109322776^a	$-4.9812(19)\times 10^{-4}$	$-1.339(18)\times 10^{-6}$	
$m=2$	$-4.0430(45)\times 10^{-8}$	$-2.452(57)\times 10^{-10}$		
	$-3.694\times 10^{-8}^c$	$-2.18(10)\times 10^{-10}$		
$m=3$	$-8.70577\times 10^{-15}b$			
	$-7.63982\times 10^{-15}b$			
$\sigma = 0.0021/0.0022$				

in cm^{-1} and 2.5σ in parentheses^a Hedderich¹³⁾の $Y''_{1,0}$, $Y''_{0,1}$ に固定^b $Y''_{1,0}$, $Y''_{0,1}$, $Y''_{1,1}$ より算出^c Hedderich¹³⁾の $Y''_{0,2}$ に固定表 3: I^{35}Cl の A 状態の諸定数

v'	T'_v	B'_{vf}	B'_{ve}	$D'_v \times 10^7$	$H'_v \times 10^{11}$	σ
0	13847.9184 (12)	0.0849333 (15)	0.0849427 (14)	0.5659(45)	-0.0096(37)	0.00245
1	14054.61809(63)	0.08417029(71)	0.08417967(71)	0.5862(19)	-0.0079(14)	0.00210
2	14256.81588(53)	0.08338220(62)	0.08339176(62)	0.6071(17)	-0.0101(12)	0.00223
3	14454.37936(54)	0.08256442(64)	0.08257420(63)	0.6280(17)	-0.0130(13)	0.00208
4	14647.16227(54)	0.08171859(61)	0.08172878(61)	0.6561(17)	-0.0146(12)	0.00194
5	14835.01947(90)	0.08083771(92)	0.08084824(91)	0.6849(22)	-0.0174(15)	0.00212
6	15017.7904 (12)	0.0799209 (14)	0.0799317 (14)	0.7138(41)	-0.0261(34)	0.00179
7	15195.3124 (23)	0.0789644 (31)		0.7544(90)	-0.0259(72)	0.00223

in cm^{-1} and 2.5σ in parentheses表 4: I^{37}Cl の A 状態の諸定数

v'	T'_v	B'_{vf}	B'_{ve}	$D'_v \times 10^7$	$H'_v \times 10^{11}$	σ
0	13845.6571 (34)	0.0813468 (45)		0.529 (11)		0.00318
1	14048.0275 (12)	0.0806291 (14)		0.5340(38)	-0.0093(29)	0.00209
2	14246.08811(72)	0.07989135(90)	0.07990012(91)	0.5524(27)	-0.0104(21)	0.00228
3	14439.71753(67)	0.07912743(79)	0.07913648(80)	0.5735(22)	-0.0111(17)	0.00217
4	14628.78187(68)	0.07833547(83)	0.07834466(83)	0.5933(24)	-0.0162(18)	0.00216
5	14813.1413 (11)	0.0775145 (13)	0.0775239 (13)	0.6225(35)	-0.0150(26)	0.00207
6	14992.6495 (15)	0.0766580 (20)		0.6431(66)	-0.0269(60)	0.00176

in cm^{-1} and 2.5σ in parentheses

演算を行なうに当り, $I^{35}Cl$ 分子では $Y''_{1,0}$, $Y''_{0,1}$ を, $I^{37}Cl$ 分子では $Y''_{1,0}$, $Y''_{0,1}$, $Y''_{0,2}$ を Hedderich の分光定数¹³⁾に固定した。また, $Y''_{0,3}$ は

$$Y''_{0,3} = \frac{16Y''_{0,1}{}^5}{Y''_{1,0}{}^4} (3 + a_1) \quad (16)$$

の係数に従い, 低次の Dunham の展開係数を用いて算出し, この値に固定した。ここで a_1 は

$$a_1 = \frac{Y_{11}Y_{10}}{6Y_{01}^2} - 1 = \frac{Y_{11}}{3\sqrt{-Y_{02}Y_{01}}} - 1 \quad (17)$$

である。最小二乗法により決定した分光定数は表 2, 3 4 に示す結果となった。

図 4 に IBr 分子の $12566.5 \sim 12570.0 \text{ cm}^{-1}$ 領域の観測結果を示す。 ICl 分子同様 IBr 分子の Q 枝は P , R 枝

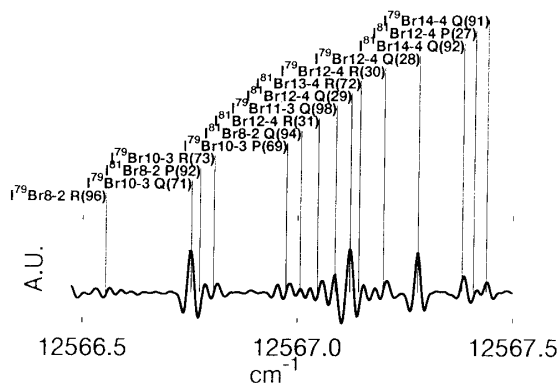


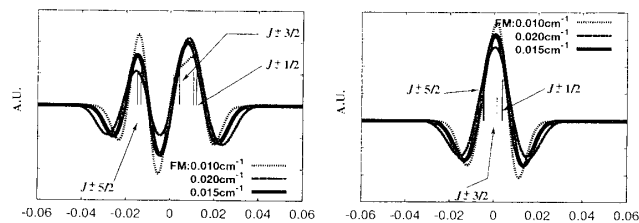
図 4: IBr 分子の $12566.5 \sim 12570.0 \text{ cm}^{-1}$ 領域における吸収スペクトル

より強く, また核スピンの相互作用による分裂も現れなかった。複雑なスペクトル構造の中から Q 枝は判別し易い。 P , R 枝は核四極子相互作用により二本に分裂していた。この分裂は ICl 分子の P , R 枝と類似しており, その分裂幅は $J \geq 10$ において $0.028(3) \text{ cm}^{-1}$ であった。また $I^{79}Br$ と $I^{81}Br$ の同位体間の違いや A 及び X 状態の振動量子数への依存性を見出すことはできなかった。E.Tiemann と Th.Möller¹⁴⁾によって報告された X 状態の核四極子結合定数 $eQq'_1 = -2753.50 \text{ MHz}$ を用い, P , R 枝の分裂幅と Q 枝のライン幅 0.008 cm^{-1} より A 状態の核四極子結合定数を見積もった。その結果, eQq'_1 , eQq'_2 について

$$eQq'_1 = -0.017 \pm 0.028 \text{ cm}^{-1} \quad (18)$$

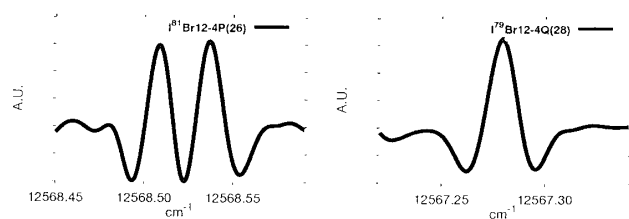
$$\frac{1}{2}eQq'_2 = -0.075 \pm 0.025 \text{ cm}^{-1} \quad (19)$$

を得た。この定数を用いて $P(26)$ と $Q(28)$ のラインプロファイルを計算し, 観測した $I^{79}Br$ の $v=12 \leftarrow 4$ $Q(28)$, $I^{81}Br$ の $v=12 \leftarrow 4$ $P(26)$ のスペクトルと比較した。その結果を図 5 に示す。 ICl 分子の場合と同様, 0.015 cm^{-1} の



(a) $P(26)$ のシミュレーション結果

(b) $Q(28)$ のシミュレーション結果



(c) $I^{81}Br$ 12-4 $P(26)$ の観測結果

(d) $I^{79}Br$ 12-4 $Q(28)$ の観測結果

図 5: IBr 分子における $A-X$ 遷移の Q 枝と P , R 枝

FM 変調幅で実測したスペクトルと良く一致した。 P , R 枝の無摂動のラインポジションも ICl 分子と同様, その分裂幅を 2:1 に内分する位置にあると見積もった。

表 1 に示す様に

表 5: $I^{79/81}Br$ 分子のバンドシステム

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7
0								
1								
2								
3								
4				Q	PQR	Q		
5			PQR	PQR	PQR	Q	PQR	
6			PQR	PQR	PQR	PQR	Q	
7			Q	PQR	PQR	PQR	Q	
8			PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
9		Q	PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
10		Q	PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	
11		PQR	PQR	PQR	PQR	PQR	Q	
12		PQR	PQR	PQR	PQR	Q		
13			PQR	PQR	PQR	Q		
14			PQR	PQR	PQR			
15			PQR	PQR	PQR			
16			PQR	PQR	Q			
17				PQR	Q			
18				PQR				
19				Q				
20				Q				

“PQR” は P , Q , R 枝を帰属したバンドを示し “Q” は Q 枝のみを帰属したバンドを示す。

帰属した $I^{79/81}Br$ 分子の $A-X$ 遷移のバンドは, $v' \leftarrow v'' = (3 \sim 20) \leftarrow (1 \sim 6)$ である。最小二乗法で分光定数

表 6: $\text{I}^{79/81}\text{Br}$ の X 状態の Dunham 展開係数

	l=0	l=1	l=2	l=3
m=0		268.67333(62)	-0.81502(15)	-1.533(12) $\times 10^{-3}$
		266.62125(62)	-0.80289(15)	-1.474(12) $\times 10^{-3}$
m=1	0.056832524 ^a	-1.96635(74) $\times 10^{-4}$	-5.212(74) $\times 10^{-7}$	
	0.055967297 ^a	-1.92147(74) $\times 10^{-4}$	-5.057(79) $\times 10^{-7}$	
m=2	-1.0224(47) $\times 10^{-8}$	-5.25(43) $\times 10^{-11}$		
	-0.9940(50) $\times 10^{-8}$	-5.00(42) $\times 10^{-11}$		
m=3	-1.321 $\times 10^{-15b}$			
	-1.262 $\times 10^{-15b}$			
$\sigma = 0.0021/0.0021$				
in cm ⁻¹ and 2.5 σ in parentheses				

^a E. Tiemann¹⁴⁾ の $Y_{0.1}''$ で固定^b $Y''_{1,0}$, $Y''_{0,1}$, $Y''_{1,1}$ より算出表 7: I^{79}Br の A 状態の諸定数

v'	T'_v	B'_{vf}	B'_{ve}	$D'_v \times 10^7$	$H'_v \times 10^{11}$	σ
3	12821.5800 (28)	0.0408630 (26)		0.1951(44)		0.00245
4	12943.1638 (14)	0.0404522 (18)	0.0404552 (18)	0.2072(59)	-0.0035(53)	0.00231
5	13061.17167(88)	0.0400222 (11)	0.0400266 (11)	0.2220(31)	-0.0031(24)	0.0025
6	13175.49961(61)	0.03956621(73)	0.03957121(72)	0.2307(20)	-0.0066(15)	0.00193
7	13285.99634(64)	0.03908945(76)	0.03909460(76)	0.2479(21)	-0.0074(16)	0.00209
8	13392.51858(63)	0.03858506(75)	0.03859048(75)	0.2659(22)	-0.0096(17)	0.00222
9	13494.91281(62)	0.03805241(65)	0.03805819(65)	0.2910(17)	-0.0099(12)	0.00202
10	13593.01787(73)	0.03748530(75)	0.03749150(75)	0.3148(20)	-0.0140(15)	0.00208
11	13686.67287(69)	0.03688134(76)	0.03688789(78)	0.3433(21)	-0.0181(15)	0.00239
12	13775.71421(76)	0.03623957(80)	0.03624685(79)	0.3805(20)	-0.0214(15)	0.00207
13	13859.98876(81)	0.03555246(91)	0.03556014(90)	0.4145(24)	-0.0322(18)	0.00237
14	13939.3645 (10)	0.0348227 (11)	0.0348313 (11)	0.4668(31)	-0.0338(23)	0.00244
15	14013.73968(93)	0.0340459 (10)	0.0340557 (10)	0.5215(27)	-0.0409(20)	0.00220
16	14083.0539 (13)	0.0332231 (13)	0.0332338 (13)	0.5766(34)	-0.0533(25)	0.00235
17	14147.3267 (16)	0.0323592 (18)	0.0323702 (18)	0.6373(49)	-0.0652(34)	0.00194
18	14206.6515 (18)	0.0314639 (23)	0.0314764 (23)	0.7064(78)	-0.0701(73)	0.00184
19	14261.2200 (19)	0.0305434 (22)		0.7623(60)	-0.0849(43)	0.00189
20	14311.3081 (51)	0.0296162 (37)		0.8215(78)	-0.0921(48)	0.00171

in cm^{-1} and 2.5σ in parentheses表 8: I^{81}Br の A 状態の諸定数

v'	T'_v	B'_{vf}	B'_{ve}	$D'_v \times 10^{17}$	$H'_v \times 10^{11}$	σ
3	12818.2710 (30)	0.0402499 (23)		0.1875(37)		0.00186
4	12939.0387 (14)	0.0398495 (18)	0.0398542 (18)	0.1974(55)	-0.0063(48)	0.00230
5	13056.2827 (10)	0.0394301 (12)	0.0394348 (12)	0.2130(33)	-0.0035(26)	0.00236
6	13169.90615(63)	0.03898684(70)	0.03899154(70)	0.2235(19)	-0.0061(14)	0.00202
7	13279.76522(63)	0.03852230(69)	0.03852734(68)	0.2399(18)	-0.0071(13)	0.00196
8	13385.72005(65)	0.03803043(71)	0.03803564(71)	0.2563(19)	-0.0093(14)	0.00206
9	13487.61747(61)	0.03751247(67)	0.03751802(67)	0.2800(18)	-0.0103(14)	0.00204
10	13585.30340(75)	0.03696042(83)	0.03696637(81)	0.3013(22)	-0.0150(16)	0.00225
11	13678.62147(76)	0.03637320(81)	0.03637939(83)	0.3295(22)	-0.0174(17)	0.00232
12	13767.40817(74)	0.03574996(80)	0.03575684(80)	0.3649(22)	-0.0208(16)	0.00203
13	13851.5148 (10)	0.0350830 (11)	0.0350903 (11)	0.3972(31)	-0.0312(23)	0.00247
14	13930.81183(99)	0.0343728 (11)	0.0343809 (11)	0.4433(30)	-0.0345(23)	0.00233
15	14005.1898 (12)	0.0336197 (13)	0.0336289 (12)	0.4965(33)	-0.0405(24)	0.00226
16	14074.5887 (18)	0.0328219 (18)	0.0328319 (18)	0.5522(48)	-0.0492(37)	0.00200
17	14139.0177 (15)	0.0319806 (17)	0.0319917 (17)	0.6064(45)	-0.0622(32)	0.00219
18	14198.5551 (16)	0.0311107 (21)	0.0311222 (20)	0.6733(65)	-0.0694(54)	0.00201
19	14253.3756 (15)	0.0302144 (16)		0.7324(42)	-0.0784(29)	0.00149
20	14303.7399 (53)	0.0293059 (37)		0.7806(79)	-0.0922(49)	0.00179

in cm^{-1} and 2.5σ in parentheses

を求めるに当たり、 A 状態の振動準位に関しては式 (3) を、 X 状態に関しては Dunham の展開式 (1) を用いた。演算に用いた吸収スペクトルの数は、 $I^{79}\text{Br}$ と $I^{81}\text{Br}$ を合わせて 130 系列のバンドに属する回転遷移の 11000 本であった。結果を表 6, 7, 8 に示す。

決定した分光定数によって計算したラインポジションと観測した吸収スペクトルとの差より求めた標準偏差は $\sigma = 0.0025 \text{ cm}^{-1}$ であった。

ICl および IBr 分子のドップラー幅の半値半幅はおよそ 0.005 cm^{-1} 程度であるので本研究で決定した IBr 分子と ICl 分子の $A - X$ 遷移の分光定数はドップラー幅で計算値と実測値が一致する精度を持つことが分かる。

4 まとめ

本研究により、ICl 分子及び IBr 分子の $A-X$ 遷移のスペクトルをそれぞれ $0.75 \sim 0.86 \mu\text{m}$, $0.75 \sim 0.88 \mu\text{m}$ 領域において測定した。 $0.8 \mu\text{m}$ 領域における ICl および IBr 分子の周波数標準スペクトルアトラスは図 6 に示す構造となっている。 ICl 分子は $0.85 \mu\text{m}$ 領域から短波長側に広がる。

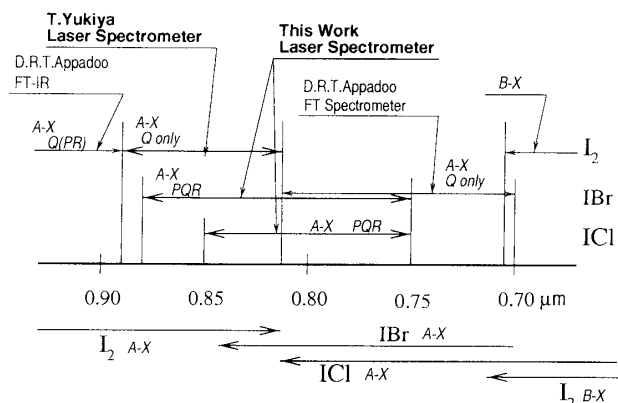


図 6: ICl 及び IBr 分子の $0.8 \mu\text{m}$ 領域における周波数標準スペクトルアトラスの配置図

り $0.58 \mu\text{m}$ ¹⁵⁾まで観測することができる。 IBr 分子は本研究で $0.76 \mu\text{m} \sim 0.89 \mu\text{m}$ 領域を観測したがこれより短波長側の $0.69 \mu\text{m}$ ¹⁶⁾までスペクトルを測定できる。 また、 $0.7 \mu\text{m}$ より短波長側は I_2 分子の $B-X$ 遷移が標準スペクトル¹⁷⁾として既に多用されている。

この周波数標準スペクトルは、密集したスペクトルを与えるバンド構造の位置と強度を考慮し、 ICl 分子は $0.80 \mu\text{m}$ より短波長領域に、また IBr 分子は $0.84 \mu\text{m}$ より短波長側にかけて I_2 分子の $B-X$ 遷移がある $0.75 \mu\text{m}$ までの領域に適用できる。

ICl や IBr 分子のスペクトル強度が弱くなる 0.82 より長波長側では I_2 分子の $A-X$ 遷移を標準スペクトルとして適用できる^{11, 10)}。 ICl 及び IBr 分子の $A-X$ 遷移を用いた高分解能レーザ分光用周波数標準スペクトルは室温で利用できる利点を持ち可視領域にある I_2 分子の $B-X$ 遷移と長波長側にある $A-X$ 遷移の間を補間するものであると言える。 また、決定した高精度の分光定数は、低い電子状態の分子構造の研究を推進する上で有用な知見を含んでおり、電子励起状態間の相互作用や解離状態に至る分子動力学を解明する分子分光学の発展に大きく寄与するものとする。

References

- 1) G.R.HARRISON . "WAVELENGTH TABLES". THE M.I.T. PRESS, (1969).
- 2) E.DAVID, AND J.-M.GAGNE, *Appl. Opt.* **29**, 4489-4493 (1990).
- 3) A.GIACCHETTI, J.BLAISE, C.H.CORLIES, AND R.ZALUBAS, *J.Res.Natl.Bur.Stand. Sect.A.*, **78**, 247-281 (1974).
- 4) G.GUELACHVILI, AND K.N.RAO. "HANDBOOK OF INFRARED STANDARDS". Academic press inc., (1986).
- 5) J.D.SIMMONS, AND J.T.HOUGEN, *J.Res.NBS.* **81**, 25- (1977).
- 6) U. SIMON, Z. BENKO, M. W. SIGRIST, R. F. CURL, AND F. K. TITTLE, *Appl. Opt.* **32**, 6650-6655 1993.
- 7) E. R. BROWN, F. W. SMITH, AND K. A. MCINTOSH, *J.Appl.Phys.* **73**, 1480-1484 1993.
- 8) F.NEZ, F.BIRABEN, R.FELDER, AND Y.MILLERIOUX, *Optics Comm.*, 432-438. (1993).
- 9) S.GERSTENKORN, J.VERGÈS AND J.CHEVILLARD. "Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode, Vol.III. 11,000-14000 cm^{-1} ". Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II,Orsay, (1982).
- 10) S. GERSTENKORN, P. LUC, AND J. VERGÈS. "Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode, Vol. O. 7,220-11200 cm^{-1} ". Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II,Orsay, (1993).
- 11) T.YUKIYA N.NISHIMIYA, AND M.SUZUKI, *J. Mol. Spectrosc.* **182**, 271-279 (1997).
- 12) E.HERBST AND W.STEINMETZ, *J. Chem. Phys.* **56**, 5342-5346 1972.
- 13) H.G.HEDDRICH, AND P.F.BERNATH , *J. Mol. Spectrosc.* **155**, 384-392 (1992).
- 14) E.TIEMANN, AND TH.MÖLLER , *Z.Naturforsch. A.* **30**, 986-991 (1975).
- 15) C.M.WESTERN, T.J.SLOTTERBACK, J.R.JOHNSON, D.W.PRATT, AND K.C.JANDA, *J.Chem.Phys.* **98**(3), 1826-1836 (1993).
- 16) D. R. T. APPADOO, P. F. BERNATH, AND R. J. LE ROY, *Can. J. Phys.* **72**, 1265-1272 (1994).
- 17) S.GERSTENKORN, AND P.LUC. "Atlas du Spectre d'Absorption de la Molecule d'Iode, Vol.II. 14,000-15600 cm^{-1} ". Laboratoire Aimé Cotton, CNRS II,Orsay, (1978).